

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT

1254 137

Int. Cl.:

C07d

Deutsche Kl.: 120 - 5/05

Nummer: 1 254 137
 Aktenzeichen: S 77767 IV b/120
Anmeldetag: 29. Januar 1962
Auslegetag: 16. November 1967

1

Nach einem inzwischen als Auslegeschrift 1 223 357 bekanntgemachten älteren Vorschlag wird Äthylen in einem Kreislaufsystem unter Verwendung eines Silberkatalysators mit molekularem Sauerstoff zu Äthylenoxyd oxydiert, indem man dem Kreislauf als Beschickungsgase Äthylen und konzentrierten Sauerstoff, vorzugsweise technisch reinen Sauerstoff, mit einem O₂-Gehalt von mindestens 85 Molprozent zuführt und wobei die Äthylenkonzentration im der Reaktionszone zugeführten Gasgemisch im Bereich von 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 25 Molprozent liegt.

Eine Anlage, wie sie bei einem solchen Verfahren zur Verwendung kommen kann, ist in der bereits erwähnten Auslegeschrift 1 223 357 an Hand einer Figur geschildert worden. Wie auch bereits in dieser Auslegeschrift dargelegt worden ist, muß man bei der Verwendung von konzentriertem Sauerstoff statt Luft und bei verhältnismäßig hoher Äthylenkonzentration in der Reaktionszone darauf achten, daß man die Sauerstoffkonzentration in der Reaktionszone unterhalb der sogenannten Entflammungsgrenze hält, bei der eine Verbrennung des Äthylen zu Kohlendioxyd und Wasser gegenüber der gewünschten beschränkten Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxyd die Oberhand gewinnt. Es erweist sich dazu als erforderlich, unter solchen Bedingungen zu arbeiten, daß der Umsetzungsgrad sowohl von Sauerstoff als auch von Äthylen relativ niedrig bleibt. Um eine genügende Sicherheitsspanne unter der Entflammungsgrenze einzuhalten, kann im allgemeinen die Sauerstoffkonzentration nicht über ungefähr 7 Molprozent gesteigert werden. Auf Grund der hierbei relativ geringen Umsetzung des durch die Reaktionszone geführten Äthylen liegt jedoch die Gesamtausbeute des Kreislaufverfahrens tiefer, als es aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten wünschenswert wäre, weil man dem System nicht mehr Äthylen zuführen kann, als der Summe der durch Umsetzung in der Reaktionszone verbrauchten Menge plus der bei Absorption und Abblasen aus dem Kreislauf verlorengegangenen Menge entspricht.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun eine Maßnahme, die ohne jede Beeinträchtigung der Betriebssicherheit eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der Reaktionszone und damit eine Steigerung des Umsetzungsprozentsatzes des in die Reaktionszone eingeführten Äthylen ermöglicht, ohne daß sich dadurch die Ausbeute an Äthylenoxyd, bezogen auf umgesetztes Äthylen, wesentlich verschlechtert oder, mit anderen Worten, ohne daß die Nebenreaktionen, bei der sich aus Äthylen Kohlendioxyd und Wasser bildet, wesentlich begünstigt wird.

Verfahren zur Herstellung von Äthylenoxyd

Anmelder:

5 Shell
 Internationale Research Maatschappij N. V.,
 Den Haag

Vertreter:

Dr.-Ing. F. Wuesthoff, Dipl.-Ing. G. Puls und
 Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. E. Frhr. v. Pechmann,
 Patentanwälte, München 9, Schweigerstr. 2

Als Erfinder benannt:

Henry Adelbert Kingsley,
 Franklin Andrew Cleland, Oakland, Calif.
 (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:
 V. St. v. Amerika vom 31. Januar 1961 (86 065)

2

Das neue Verfahren zur Herstellung von Äthylenoxyd durch Oxydation von Äthylen in einem Kreislaufsystem, welchem kontinuierlich Äthylenoxyd entzogen und frisches äthylen- und sauerstoffhaltiges Beschickungsgas zugeführt wird, wobei das sauerstoffhaltige Beschickungsgas einen O₂-Gehalt von über 85 Molprozent hat, ist erfundungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß während des kontinuierlichen Betriebes dauernd eine solche Menge Methan in den Kreislauf eingeführt wird, daß dadurch in dem in die Reaktionszone eingeführten Gasgemisch ein Methangehalt von mindestens 15 Molprozent aufrechterhalten wird.

Während nach dem älteren Vorschlag die Zusammensetzung des Verdünnungsmaterials in der Reaktionszone dadurch geregelt wird, daß die sauerstoffhaltige Beschickung aus technischem Sauerstoffgas, in welchem der Anteil an Argon, bezogen auf die normalerweise vorhandene Menge, beträchtlich verringert wurde, besteht, wird bei der vorliegenden Erfindung jedoch die Regelung der Zusammensetzung des Verdünnungsmaterials in der Reaktionszone durch Zugabe von Methan, das zusammen mit dem äthylenhaltigen Beschickungsgas in die Reaktionszone eingeführt wird, gebracht.

Bisher war es für wesentlich angesehen worden, daß die Konzentration der Paraffinkohlenwasserstoffe im Kreislauf und somit auch in der äthylenhaltigen Beschickung auf einem Minimum gehalten wird. Es ist daher überraschend, daß die Gegenwart einer Methanmenge im der Reaktionszone zugeführten Gasgemisch von mindestens 15 Molprozent mit Bezug auf die gewünschte Verschiebung der Entflammbarkeitsgrenze nach oben eine ausgesprochen günstige Wirkung hat. Es hat sich aber herausgestellt, daß dieser Effekt streng auf Methan beschränkt ist und sich nicht auf andere Paraffinkohlenwasserstoffe erstreckt. So hat beispielsweise Äthan einen ganz gegenteiligen Effekt, wie dies im Beispiel 3 gezeigt wird.

Beim erfundungsgemäßen Verfahren können alle für die Oxydation von Äthylen mit molekularem Sauerstoff im allgemeinen geeigneten Katalysatoren verwendet werden, insbesondere Katalysatoren, welche Silber als den Aktivbestandteil enthalten. Vorzugsweise bestehen die Katalysatoren aus Silbermetall auf einem geeigneten Trägermaterial, wie z. B. die Katalysatoren, welche in den USA.-Patentschriften 2 424 083, 2 424 085 und 2 446 132 beschrieben sind. Der Katalysator kann in einem fix angeordneten Bett als Wirbelschicht oder suspendiert angewendet werden.

Vorzugsweise werden auch Mittel zugesetzt, deren Anwesenheit das Auftreten lokaler Überhitzungen (»hot spots«) auf der Katalysatoroberfläche zurückdrängt. Bekanntlich sind bestimmte halogenhaltige Verbindungen, insbesondere chlorierte Kohlenwasserstoffe, einschließlich Äthylendichlorid und chlorierte Polyphenylverbindungen für die Verwendung zu diesem Zweck besonders geeignet. Sie sind im allgemeinen bereits in relativ geringen Mengen wirksam. So werden chlorierte Polyphenylverbindungen im allgemeinen in einer Menge bis zu 10 ppm (Teile je Million Teile) der in die Reaktionszone einzuführenden Gasmischung zugesetzt.

Die Oxydationsreaktion wird im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 400°C, vorzugsweise zwischen 200 und 300°C, durchgeführt. Der Druck liegt vorteilhaft zwischen 1 und 35 at, doch können auch höhere Drücke angewendet werden.

Das bei der vorliegenden Erfahrung zu verwendende sauerstoffhaltige Beschickungsgas kann technischer Sauerstoff mit herabgesetztem Argongehalt sein, doch ist beim Arbeiten nach der vorliegenden Erfahrung eine Regelung des Argongehalts im Verdünnungsmittel von verhältnismäßig geringer Bedeutung, und in der Regel ist somit die Verwendung technischen Sauerstoffs von üblicher Zusammensetzung völlig befriedigend, insbesondere wenn der O₂-Gehalt mindestens 90 Molprozent beträgt.

Das erfundungsgemäße Verfahren erlaubt es, die Sauerstoffkonzentration im Reaktor bis auf 12 Molprozent zu erhöhen, doch ist es im allgemeinen wünschenswert, in der Praxis bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen zu arbeiten, wobei als Sicherheitsgrenze ein Wert für die Sauerstoffkonzentration von beispielsweise 0,3 bis 3 Molprozent, vorzugsweise ungefähr 1 Molprozent, unter der Entflammbarkeitsgrenze bei den jeweiligen Arbeitsbedingungen eingehalten wird.

Im allgemeinen muß das äthylenhaltige Beschickungsgas zuerst einer Behandlung unterworfen wer-

den, um mindestens einen wesentlichen Teil der Paraffinkohlenwasserstoffe daraus zu entfernen. Zu diesem Zweck kann jede bekannte Methode angewendet werden, z. B. eine Destillation, Extraktion, 5 Absorption oder Adsorption. Vorzugsweise wird dann das Äthylen mit einer genau eingestellten Menge Methan, welches seinerseits im wesentlichen frei von Äthan ist, versetzt und diese Äthylen-Methan-Mischung in das System eingeführt, doch 10 kann das Methan natürlich auch, falls dies gewünscht wird, getrennt zugeführt werden. Im allgemeinen lassen sich die unerwünschten gesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem rohen Äthylen in der Praxis nicht entfernen, ohne gleichzeitig das darin vorhandene Methan mitzuentfernen. Theoretisch ist das 15 Entfernen des Methans natürlich unnötig, wenn es nicht in einem höheren Anteil vorhanden ist als jener, der in das System eingeführt werden soll, was aber normalerweise nicht der Fall ist.

20 Im allgemeinen liegt das günstigste Molverhältnis von Äthylen zu Sauerstoff im der Reaktionszone zugeführten Gasgemisch zwischen 1 und 7, insbesondere zwischen 1,5 und 2.

Das in den Kreislauf einzuführende Methan kann 25 aus jeder geeigneten Quelle stammen. Die Abwesenheit von merklichen Mengen anderer Paraffinkohlenwasserstoffe ist jedoch wesentlich. Geeignete Quellen für Methan sind beispielsweise Erdgas und die Nebenprodukte, welche man bei Wärmeumlagerungsverfahren von Kohlenwasserstoffen erhält. Verunreinigungen in Form von Äthan können aus dem Methanstrom vor der Einführung in das System auf übliche Weise entfernt werden. Das Methan kann mit der Äthylenbeschickung, aber auch etwa dem 30 Rezirkulationsstrom oder der in die Reaktionszone einzuführenden Gasmischung zugesetzt werden.

Die Methanmenge im der Reaktionszone zugeführten Gasgemisch kann in weiten Grenzen schwanken, aber soll im allgemeinen nicht über 80 Molprozent liegen. Vorzugsweise wird die Methanzufuhr 40 so geregelt, daß in diesem Gasgemisch ein Methangehalt im Bereich von 40 bis 75 Molprozent aufrechterhalten wird. Am günstigsten ist im allgemeinen ein Methangehalt im Bereich von 50 bis 70 Molprozent.

45 **Beispiel 1**

Äthylen wurde durch Umsetzung mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators in Form von Silbermetall auf einem Träger bei 240°C und 50 14 ata unter Benutzung des üblichen Kreislaufsystems zu Äthyleneoxyd oxydiert. Das äthylenhaltige Beschickungsgas enthielt 0,8% Äthan, 0,1 Molprozent Kohlendioxyd und war von jeder nachweisbaren Menge Methan frei. Das sauerstoffhaltige Beschickungsgas bestand aus technischem Sauerstoff, der durch fraktionierte Destillation von Luft erhalten war und mindestens 85 Molprozent Sauerstoff neben Stickstoff und Argon als Verunreinigungen enthielt. In der Gasmischung, welche in die Reaktionszone 55 eintrat, war die Sauerstoffkonzentration 7 bis 9,5 Molprozent und die Äthylenkonzentration über 10 Molprozent.

60 Dieser Arbeitsgang wurde mehrere Male wiederholt, wobei die Bedingungen nur in diesen beiden Hinsichten geändert wurden, daß erstens eine bestimmte Menge Methan dem äthylenhaltigen Beschickungsgas zugegeben wurde und daß zweitens die Sauerstoffkonzentration zugleich mit der Methan-

konzentration in einem im Zusammenhang mit der Gewährung der Sicherheit zulässigen Ausmaß erhöht wurde. Die Methanzugabe und die prozentuale Umsetzung von Äthylen zu Athylenoxyd sind in Tabelle I für jeden Arbeitsvorgang angegeben. Die Methankonzentration in der Reaktionszone betrug 56 Molprozent in dem Fall, wo das Äthylen 7 Molprozent Methan enthielt.

Tabelle I

| Methan im äthylenhaltigen Beschickungsgas Molprozent | Athylenumsetzung zu Athylenoxyd Molprozent |
|--|--|
| 0 | 59,5 |
| 3 | 62,6 |
| 5 | 63,8 |
| 7 | 65 |

Beispiel 2

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt unter Verwendung von durch Fraktionierung von Luft erhaltenem technischem Sauerstoff mit etwa 95 Molprozent O_2 als sauerstoffhaltiges Beschickungsgas. Dem äthylenhaltigen Beschickungsgas, das anfangs im wesentlichen frei von Paraffinen war, wurde ein allmählich ansteigender Anteil an Methan zugesetzt. Die Einspeisegeschwindigkeiten der Beschickungsgase wurden so geregelt, daß die Sauerstoffkonzentration in der Reaktionszone allmählich von 7 bis 8,5 Molprozent anstieg, während die Athylenkonzentration auf 15 Molprozent konstant gehalten wurde. In dem Diagramm werden die Ergebnisse dieser Arbeitsweise durch die Kurve A veranschaulicht, worin die Gesamtausbeute an Athylenoxyd als Ordinate gegen Molprozent Methan in dem der Reaktionszone zugeführten Gasgemisch als Abszisse aufgetragen ist. Die Kurven B und C entsprechen zwei weiteren Vorgängen, die unter im wesentlichen identischen Bedingungen durchgeführt wurden, jedoch mit einem Äthylengehalt im in die Reaktionszone eintretenden Gasgemisch von 20 Molprozent beim Vorgang entsprechend Kurve B und von 25 Molprozent beim Vorgang entsprechend Kurve C.

Beispiel 3

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, und zwar mit einer Reaktionstemperatur von $260^\circ C$, einem Reaktionsdruck von 9 ata und einer Verweilzeit in der Reaktionszone von 12 Sekunden. Das Reaktionsgemisch enthielt 15 Molprozent Äthylen und 9 Molprozent Sauerstoff. Die Athanmenge im äthylenhaltigen Beschickungsgas und somit auch der durch Ansammlung im Kreislauf bedingte Äthan-gehalt im Reaktionsgemisch wurden variiert. Die

Versuchsergebnisse mit verschiedenen Athanmengen sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

| | | Vorgang Nr. | | |
|----|--|-------------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 |
| 10 | Athangehalt im in die Reaktionszone geführten Gasgemisch, Molprozent | 0 | 3 | 8 |
| 15 | Umsetzung des durch die Reaktionszone geführten Äthylen, % | 19,8 | 15,8 | 15,1 |
| 20 | Athylenoxydausbeute, bezogen auf umgesetztes Äthylen, % | 69 | 68 | 67 |
| 25 | Athylenoxydbildungsgeschwindigkeit (Gesamtausbeute), $kg/m^3/h$ | 54,5 | 43,2 | 40 |

Daraus ergibt sich, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Gegenwart von 8% Athan zu einer mehr als 25% kleineren Gesamtausbeute gegenüber dem Arbeiten in Abwesenheit von Athan führt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Athylenoxyd durch Oxydation von Äthylen in einem Kreislaufsystem, welchem kontinuierlich Athylenoxyd entzogen und frisches, äthylen- und sauerstoffhaltiges Beschickungsgas zugeführt wird, wobei das sauerstoffhaltige Beschickungsgas einen O_2 -Gehalt von über 85 Molprozent, vorzugsweise mehr als 90 Molprozent, hat, dadurch gekennzeichnet, daß während des kontinuierlichen Betriebes dauernd eine solche Menge Methan in den Kreislauf eingeführt wird, daß dadurch in dem in die Reaktionszone eingeführten Gasgemisch der Methangehalt von mindestens 15 Molprozent aufrechterhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Athangehalt des äthylenhaltigen Beschickungsgases unter 1 Molprozent, vorzugsweise unter 0,2 Molprozent, liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein wesentlicher Teil der Paraffinkohlenwasserstoffe aus dem äthylenhaltigen Beschickungsgas entfernt worden ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Methangehalt des in die Reaktionszone eingeführten Gases nicht mehr als 80, vorzugsweise 40 bis 75 Molprozent beträgt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschriften Nr. 2 424 083, 2 424 085,
2 446 132.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

